FKITMCMXIX

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

Raspored

PREDAVANJA

10 – 12 h

1.4.2026.	1. predavanje
8.4.2026.	2. predavanje
15.4.2026.	3. predavanje
22.4.2026.	prof. Govorčin Bajsić
…	
14.5.2026.	2. kolokvij

VJEŽBE

Laboratorij Zavoda za organsku kemiju

(MT20, podrum)

8.4.	14 – 16:00 h
10.4.	13 – 15:00 h
15.4.	14 – 16:00 h
17.4.	13 – 15:00 h

Asistenti:
Martina Kujavić, mag. ing. cheming
Dorothy Šimotić, mag. appl. chem

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

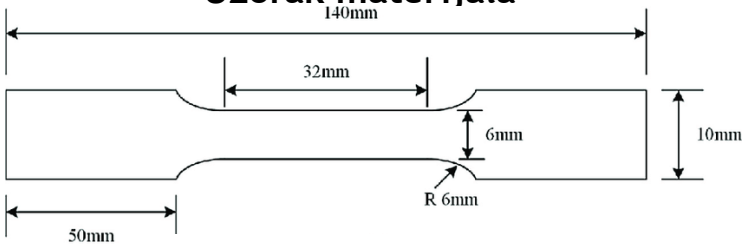
- Određivanje svojstava te utvrđivanje kemijskog sastava i strukture nekog materijala naziva se karakterizacija materijala odnosno proizvoda

- Svojstva materijala su osnovni parametri na osnovi kojih se određuje područje njegove primjene, tj. upotreba proizvoda

materijal



Uzorak materijala



KARAKTERIZACIJA

proizvod



- Karakterizacija materijala nam omogućuje:
- određivanje kvalitete materijala
- omogućuje nam praćenje procesa proizvodnje
- istraživanje i razvoj novih materijala

- Metode kojima se karakteriziraju materijali, odnosno određuje kvaliteta proizvoda su normirane (standardizirane) i detaljno opisane u normama (ISO, ASTM, DIN)

- Npr. ISO-527 – određivanje čvrstoće i istezanja. - definira: veličinu i oblik uzorka, uvjete mjerenja (temp., vlaga, brzina istezanja)

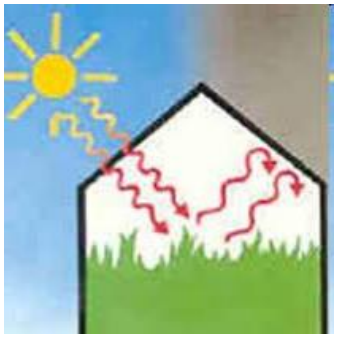
- Metode kojima se karakteriziraju materijali prilikom istraživanja mogu ali ne moraju zadovoljavati uvjete normi budući da nisu standardni materijali već u razvoju

Svojstva proizvoda – određuju područje primjene

- **Toplinska** – $T_{mekšanja}$, $T_{taljenja}$,
- **Mehanička** - čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, žilavost,...
- **Kemijska** - starenje (UV, toplinsko), topljivost,...
- **Fizikalna** - gustoća, viskoznost,...
- **Električka, optička**

KRAJNI PROIZVOD

- Kvaliteta proizvoda
- Zdravstvena ispravnost
- Sigurnost

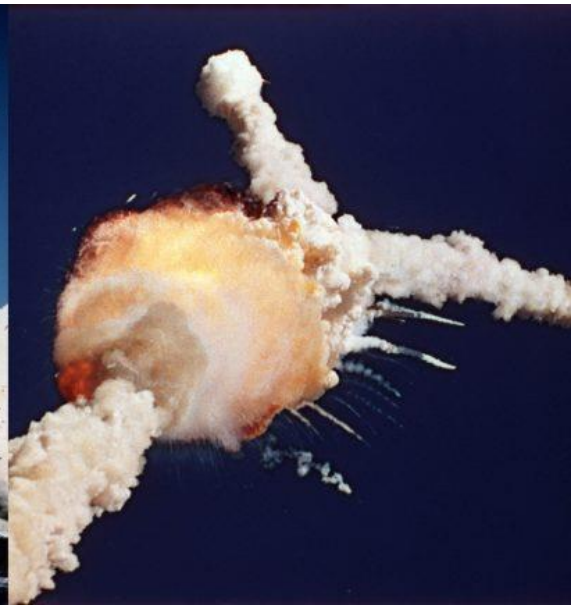






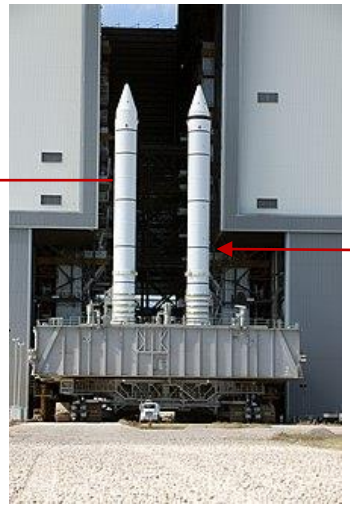
Primjer korištenja materijala u neprikladnim uvjetima

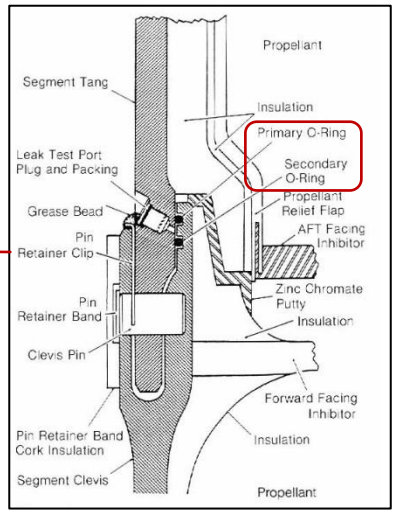




1986 Space Shuttle Challenger







Brtve (O-rings) od Vitona®
(Fluorougljična guma)
Visoko temperaturna otpornost
(260 °C)

Najniža temperatura na ranijim lansiranjima 12 °C

28.1.1986. temp. Tijekom noći -8 °C
Tijekom lansiranja 2 °C

Gubitak elastičnosti brtvi

Svojstva materijala određuje odnos struktura-svojstva

1. Kemijski sastav

- olefinski polimeri (PE,PP)
- poliesteri (PET)
- poliuretani (PUR)

2. Struktura molekule (lanca)

2. a) Molekulske mase

- niske (1 -20 tisuća)
- srednje (20- 300 tisuća)
- ultra velike (400 tis. -2 mil)

2. b) Raspodjela molek. masa

- uska
- široka

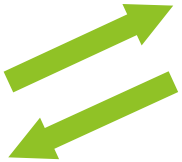
2. c) Neumreženi

linearni
razgranati
homopolimeri
kopolimeri
cijepljeni kopolimeri

Umreženi

guste mreže (duromeri)
labave mreže (gume)

Svojstva su posljedica svega navedenog

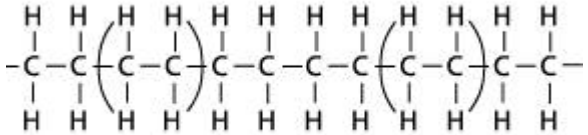


- mehanička
- kemijska
- fizikalna
- optička
- električna

Struktura lanca i posljedica na svojstva

Linearni PE - HDPE

$-(CH_2- CH_2)_n-$



Polietilen

Razgranati PE - LDPE

$-(CH_2- \underset{\displaystyle CH_2-CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}})_n -$

	HDPE	LDPE
Fleksibilnost	Visoka kristalnost (do 90 %) Veća krutost i čvrstoća	Niska kristalnost (<40 %) Fleksibilniji
Talište	~130 °C	~110 °C
Otpornost na habanje	Izvrsna	Dobra
Prozirnost	Niska	Visoka

Struktura lanca i posljedica na svojstva



Stohastički kopolimer

A i B monomerne jedinice nepravilno su poredane u nizu



Blok kopolimer

A i B monomerne jedinice vezene u blokove

	Talište (°C)	Prekidno istezanje (%)	Modul elastičnosti (MPa)
PET/PEG stohastički	120	300	0,40
PET/PEG blok	170	200	0,55

Molekulska masa i posljedica na svojstva



PE vosak
5.000 – 10.000 g/mol



UHMWPE
1 – 2 mil. g/mol

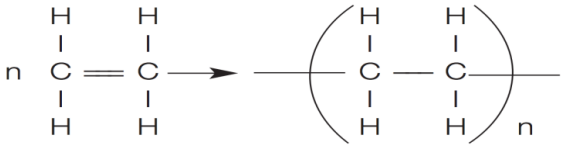
KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

- Instrumentalne tehnike zamjenjuju klasične kemijske analitičke metode (titracije…)
- Preciznije, značajno kraći postupak,...
- Značajno osjetljivije (detektiraju niske koncentracije i procese koje nije moguće pratiti klasičnim metodama), stoga su često vrlo skupe pa onda i teže dostupne

- **Spektroskopske - NMR, FTIR, UV**
  Kemijski sastav, cis-, trans- položaj
- **Toplinske - DSC, TGA, DMA**
  T_g, T_c, T_m, E', E''(staklište, kristalište, talište, modul elastičnosti i viskoznosti)
- **Mikroskopske - SEM, TEM**
  Morfologija, višefazni materijali
- **Mehaničke - test naprezanja, žilavosti, tvrdoće**
  Čvrstoća, istezanje (elastičnost)
- **Rendgenska difrakcija - XRD**
  Kristalnost, morfologija

POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI

- Polimeri su tvari (materijali), tj. makromolekule koje nastaju sintezom monomera (niskomolekularnih tvari), različitim procesima polimerizacije gdje dolazi do kemijskog povezivanja monomera u makromolekulu polimera (polimerni "lanac")



etilen *polietilen (PE)*

POLIMERI (homopolimeri, kopolimeri)

- *podjela prema mehaničkim svojstvima*

POLIPLASTI (plastična svojstva) (Plastika)

ELASTOMERI (elastična svojstva) (Guma)

- *podjela prema toplinskim svojstvima*

TERMOPLASTI (plastomeri)

TERMOSETI (duromeri)

KRISTALASTI

AMORFNI

TERMOPLASTI – linearni ili razgranati
TERMOSETI – umreženi
ELASTOMERI - umreženi

POLIMERNI MATERIJALI

- POLIMER + različiti dodaci/aditivi = gotov proizvod
- Polimerni aditivi su tvari koje se dodaju čistim polimerima i pritom im mijenjaju svojstva
- **Otežavaju identifikaciju i karakterizaciju** polimera

Omekšavala ili plastifikatori

- organski spojevi koji se dodaju plastomerima
- poboljšavaju elastičnost, smanjuju čvrstoću
- povećavaju tečenje taljevine, smanjuju staklište

Umrežavala i/ili inicijatori

- organski spojevi koji kemijski povezuju linearne makromolekule i čine umreženu strukturu
- inicijatori ili katalizatori povećavaju brzinu reakcije polimerizacije ili umreženja

POLIMERNI MATERIJALI

Punila i ojačala

- praškasti, u obliku perli ili kratkih vlakana
- poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost
- punila se dodaju polimerima u količini i do 50 %

Pigmenti

- boja i transparentnost polimera varira u velikom rasponu, od prozirnih amorfnih, preko neprozirnih, bijelih i kristalnih, jantarno žutih, do tamno obojenih
- koriste se organski i anorganski pigmenti

Dodaci za smanjenje gorivosti

- polimerni materijali su organske tvari podložni nagloj razgradnji na povišenim temperaturama
- dodaci za smanjenje gorivosti dodaju se u polimerni materijal miješanjem u taljevini ili naknadnom obradom površine

Stabilizatori

- UV stabilizatori
- toplinski stabilizatori
- usporavaju starenje materijala i produžuju vijek trajanja proizvoda

PRIPREMA UZORAKA

Čisti polimer  **Gotov proizvod**

Polimer + punila, stabilizatori, …



a) <u>karakterizacija uzorka - čisti polimer</u>

1) **otopina polimera** – FTIR, NMR, GPC, viskoznost otopina

2) **kruti uzorak** – DSC, TGA, DMA, FTIR, viskoznost taljevine, XRD, SEM, mehanička svojstva

b) <u>karakterizacija uzorka - gotovi proizvod</u>

ako je potrebno identificirati polimer onda ga je potrebno **izdvojiti iz proizvoda** budući da punila i aditivi ometaju identifikaciju kemijskog sastava

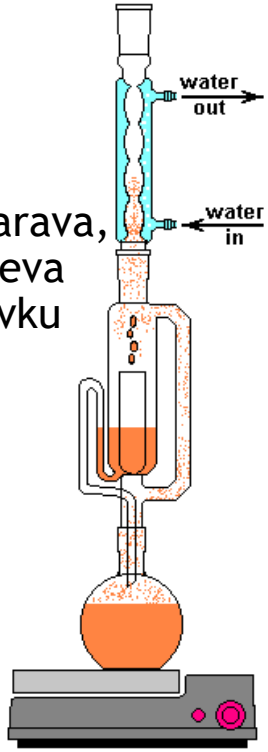
- **Tehnike izdvajanja polimera (neumreženi polimeri):**

Otapanjem u pogodnom otapalu



Otapa se samo polimer iz proizvoda, a zaostaju punila i aditivi

Ekstrakcija u otapalu



Soxhlet ekstrakcija
- otapalo se zagrijava, isparava, kondenzira i potom preljeva preko uzorka u filter lijevku
- za teško topljive uzorke

- Ako je potrebna karakterizacija gotovog proizvoda - nije potrebno izdvajanje polimera već se karakterizira smjesa materijala (npr. mehanička ili toplinska svojstva) za izradu proizvoda

- Priprema krutih uzoraka ide prema zahtjevu metode, definirano u normama:
  - epruvete (mehanička svojstva, DMA)
  - filmovi (FTIR, mehanička svojstva, barijerna svojstva)
  - pastile (FTIR)
  - komadići uzorka (TGA, DSC, XRD)

MOLEKULSKI NIVO

- **Karakterizacija polimera na razini molekula**



Molekule polimera

a) molekulske mase i njihove raspodjele

GPC – kromatografija na propusnom gelu
Viskoznost razrijeđenih otopina

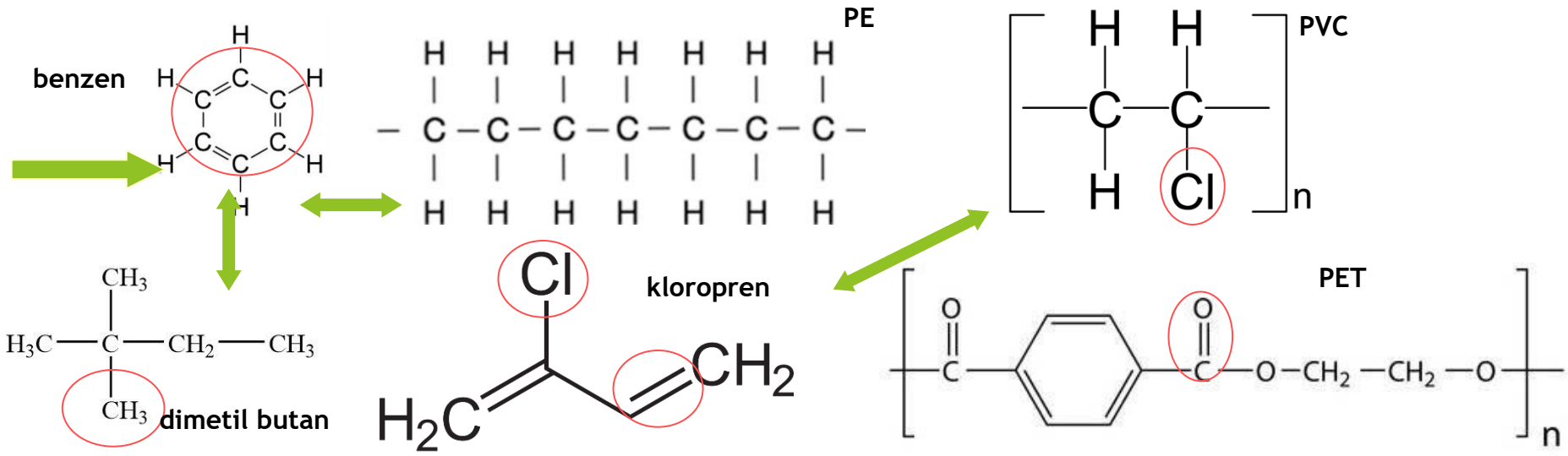
b) kemijski sastav

IR – Infracrvena spektrofotometrija
UV spektroskopija
Titracija funkcionalnih skupina

c) konformacije, konfiguracije – položaj u prostoru

NMR – nuklearna magnetska rezonancija
IR – Infracrvena spektrofotometrija

- Karakterizacija i identifikacija materijala na molekularnom nivou zasniva se na određivanju karakterističnih elemenata ili skupina u materijalu te njihova položaja u prostoru
- Organske tvari su ugljikovodici, a sadržaj ostalih elemenata ili skupina karakterizira taj materijal kao drukčiji, npr; S, N, OH, COOH, C=O, C≡N, Al, Fe…

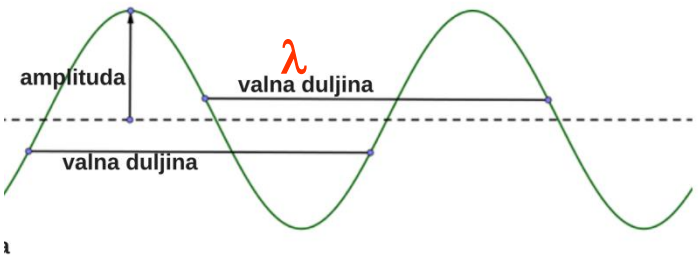


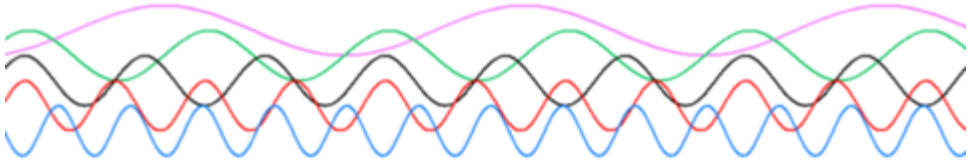
- Na tom principu razvile su se tehnike za identifikaciju kako polimera, tako i ostalih vrsta materijala
- Upotrebom analitičkih kemijskih ili instrumentalnih tehnika svrha je odrediti karakterističnu skupinu ili element i tako prepoznati (identificirati) materijal

SPEKTROSKOPSKE TEHNIKE

- Eksperimentalne spektroskopske tehnike – omogućuju određivanje strukturne formule organskih spojeva
- Određuju položaj i vrstu veze između atoma u molekuli budući da organske tvari uspostavljaju interakcije sa svjetlom, odnosno elektromagnetskim zračenjem (EMZ)

- EMZ je sinusoidno zračenje koje karakterizira:
  λ - valna duljina (udaljenost dvaju maksimuma)
  a - amplituda (visina vala)
  c – brzina širenja vala
  ν – frekvencija vala (broj ponavljajućih ciklusa valnog oblika u sekundi, tj. broj valnih maksimuma koji prolazi kroz 1 točku u sekundi brzinom svjetlosti)





Sinusoidni valovi različitih frekvencija, donji valovi imaju veću frekvenciju od onih iznad njih

- Brzina širenja EMZ u vakuumu iznosi 300 000 km u sekundi ($3{,}00\times10^8$ m/s), **c** - brzina svjetlosti

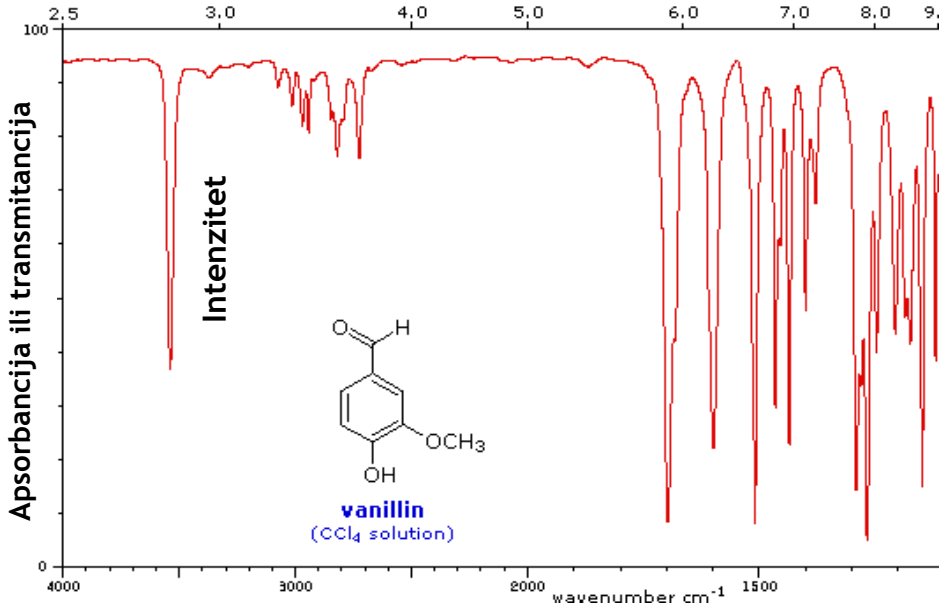
- Svjetlo se može razmatrati kao:
- val i definira se kao: **c = λ ν**
- čestica čija se energija naziva foton, prema Planckovom zakonu:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

E = energija fotona (1 kvant)
h = Planckova konstanta
λ = valna duljina (nm, mm)
ν = frekvencija (Hz)

- U dodiru svjetla i materijala uspostavljaju se **interakcije** svjetla i materijala (tvari) dolazi do apsorpcije i/ili transmisije svjetla od strane materijala

- **Spektroskopske tehnike** bilježe apsorpciju ili transmisiju svjetla na određenoj valnoj duljini što se bilježi na **spektrogramu kao maksimum** (vibracijska vrpca) (apsorbancija/ transmitancija), ovisno o valnoj duljini na kojoj se nalazi identificiramo tvari



APSORBANCIJA

- Apsorbancija (A) je logaritam omjera intenziteta upadnog zračenja (I_o) i propuštenog zračenja (I) kroz uzorak

$$A = \log(I_o/I)$$

- Apsorbancija svjetlosti kroz otopine može se matematički opisati Lambert-Beerovim zakonom; $A = \varepsilon bc$

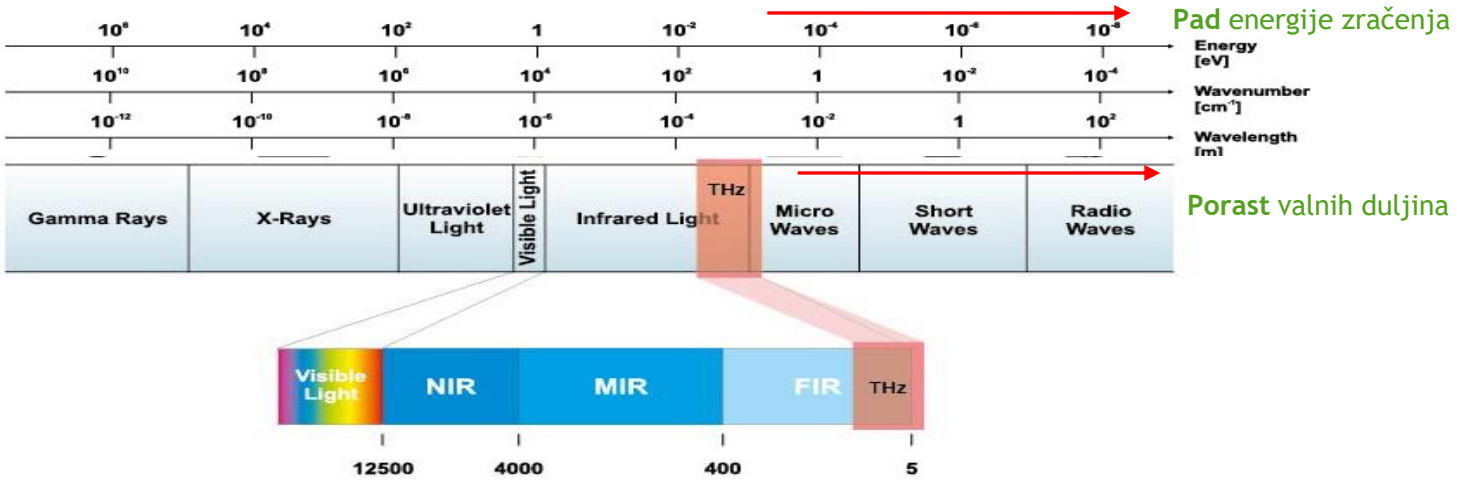
- gdje je:
  - A - apsorbancija na danoj valnoj duljini svjetlosti
  - ε - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent (L mol^{-1} cm^{-1}), svojstven svakoj molekulskoj vrsti i ovisan o valnoj duljini svjetlosti
  - b - duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm)
  - c - koncentracija tvari u otopini (mol L^{-1})

$$A = \log(1/T)$$

$T = I/I_0$ Transmitancija je omjer intenziteta propuštenog i upadnog zračenja

INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR)

- **Infracrveno zračenje (IR)** - većih valnih duljina od vidljivog dijela svjetla (VIS) i manjih valnih duljina od mikrovalnog i radiovalnog zračenja. IR zračenje ima raspon valnih duljina od ~ 750 nm do 1 mm



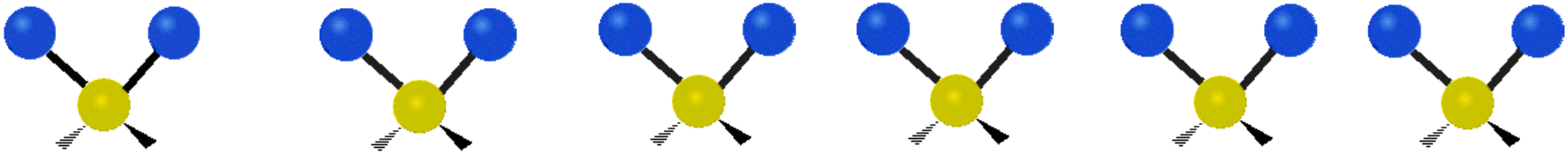
Vrsta	Skraćenica	Valne duljine
Near-Infrared Blizu VIS	NIR	0,75–2,5 μm
Mid-Infrared Srednji IR	MIR	2,5–50 μm
Far-Infrared Blizu mikrovalovima	FIR	50–1000 μm

- Primarni izvor IR zračenja je toplinsko zračenje (toplina)
- IR zračenje nastaje kao posljedica gibanja atoma i molekula u materijalu uslijed apsorpcije topline, što je temperatura viša to se veći broj atoma i molekula giba i jače je infracrveno zračenje

- **Princip IR spektroskopije**
- Molekule u materijalu vibriraju kao posljedica apsorpcije IR zračenja i to kada je **frekvencija infracrvenog zračenja = frekvenciji vibracija veza u molekuli**
- tj. kad je energija veze u molekuli = energiji IR zračenja
- **Svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini** u molekuli **odgovara druga frekvencija IR** zračenja (tj. energije veza im se razlikuju) i na taj način moguće ih je identificirati jer se dobiva karakteristična vibracijska vrpca (**apsorpcijski maksimum**) za svaku skupinu ili vezu u molekuli na spektrogramu

- Tipični IR spektrometar bilježi područja vibracija koja odgovaraju vibracijama veza istezanja (mijenja se duljina veze) i savijanja (mijenja se kut veze) u molekuli
- IR svjetlo i molekula uspostavljaju interakcije **samo kada se dipolni moment molekule mijenja** zbog vibracija

Vibracije veza istezanja	*Vibracije veza savijanja/deformacije*

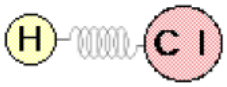


simetrično asimetrično mahanje strizanje njihanje uvijanje

Broj mogućih vibracija za molekule s N brojem atoma

- linearne molekule: 3N-5

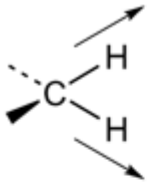
- nelinearne molekule: 3N-6



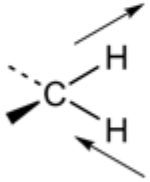
Heteronuklearne diatomske molekule (HCl, CO,…) su IR aktivne



Homonuklearne diatomske molekule (O_2, N_2,…) su IR neaktivne

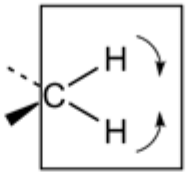


Simetrično istezanje

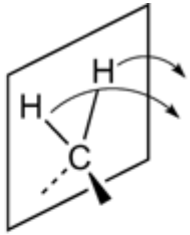


Asimetrično istezanje

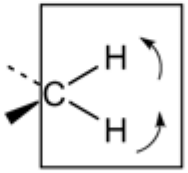
Vibracije istezanja



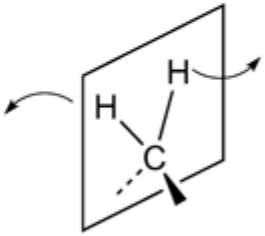
Strizanje



Mahanje



Njihanje



Uvijanje

Vibracije savijanja

- **Vibracije triatomske molekule (CO_2)**

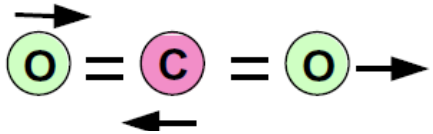
CO_2: linearna molekula (3N-5)
linearna geometrija molekule označava da je centralni atom vezan s druga dva atoma s vezom koja je pod kutom 180°

(1) Simetrično istezanje



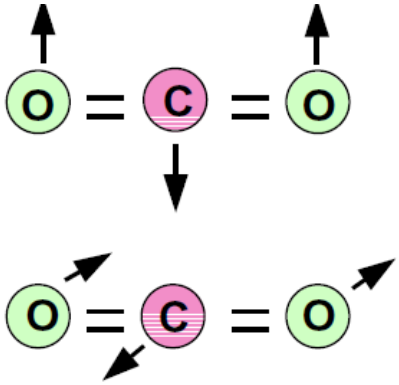
IR neaktivna

(2) Asimetrično istezanje

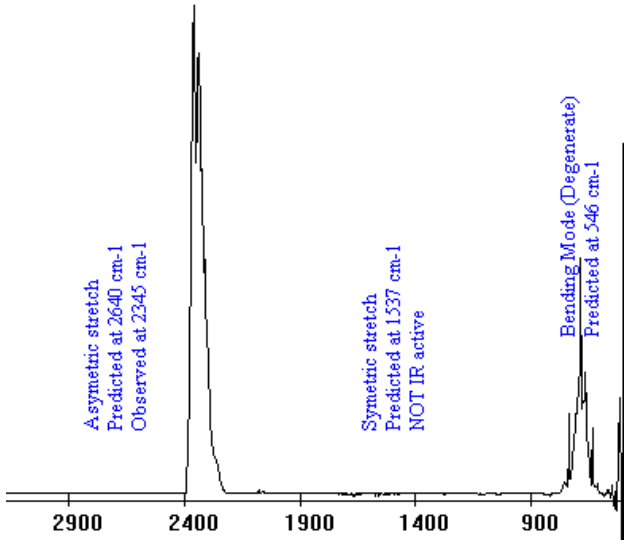


2349cm^{-1}

(3) Vibracija savijanjem

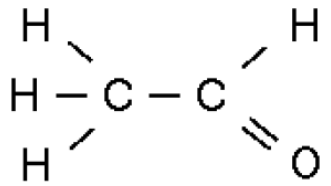


667cm^{-1}

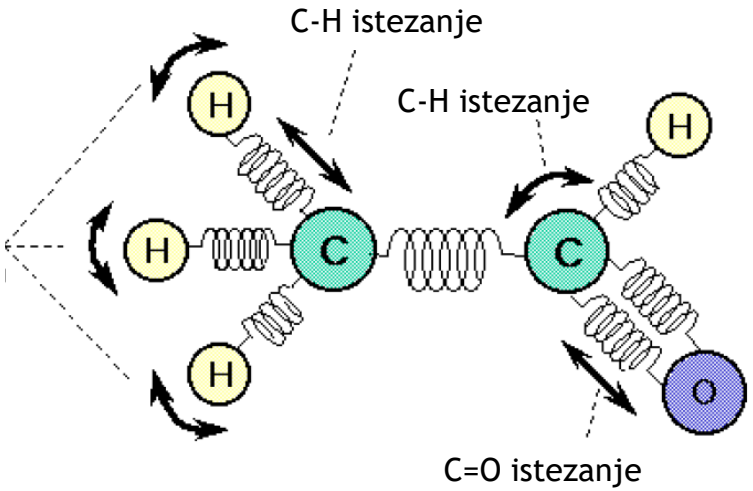


- **Vibracije poliatomske molekule (acetaldehid)**

Acetaldehid



CH_3 deformacija



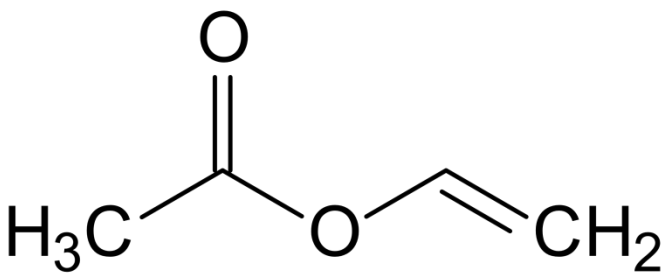
3 * 7 - 6 = **15**

- **Koji je maksimalni broj vibracija sljedećih molekula?**

Nelinearne: 3N-6

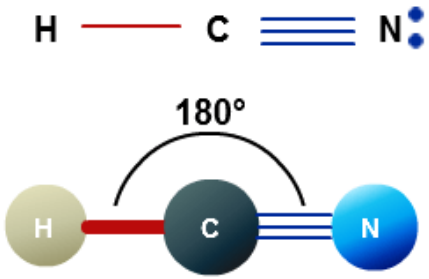
Linearne: 3N-5

Vinil acetat



3 * 12 - 6 = **30**

Cijanovodik



3 * 3 - 5 = **4**

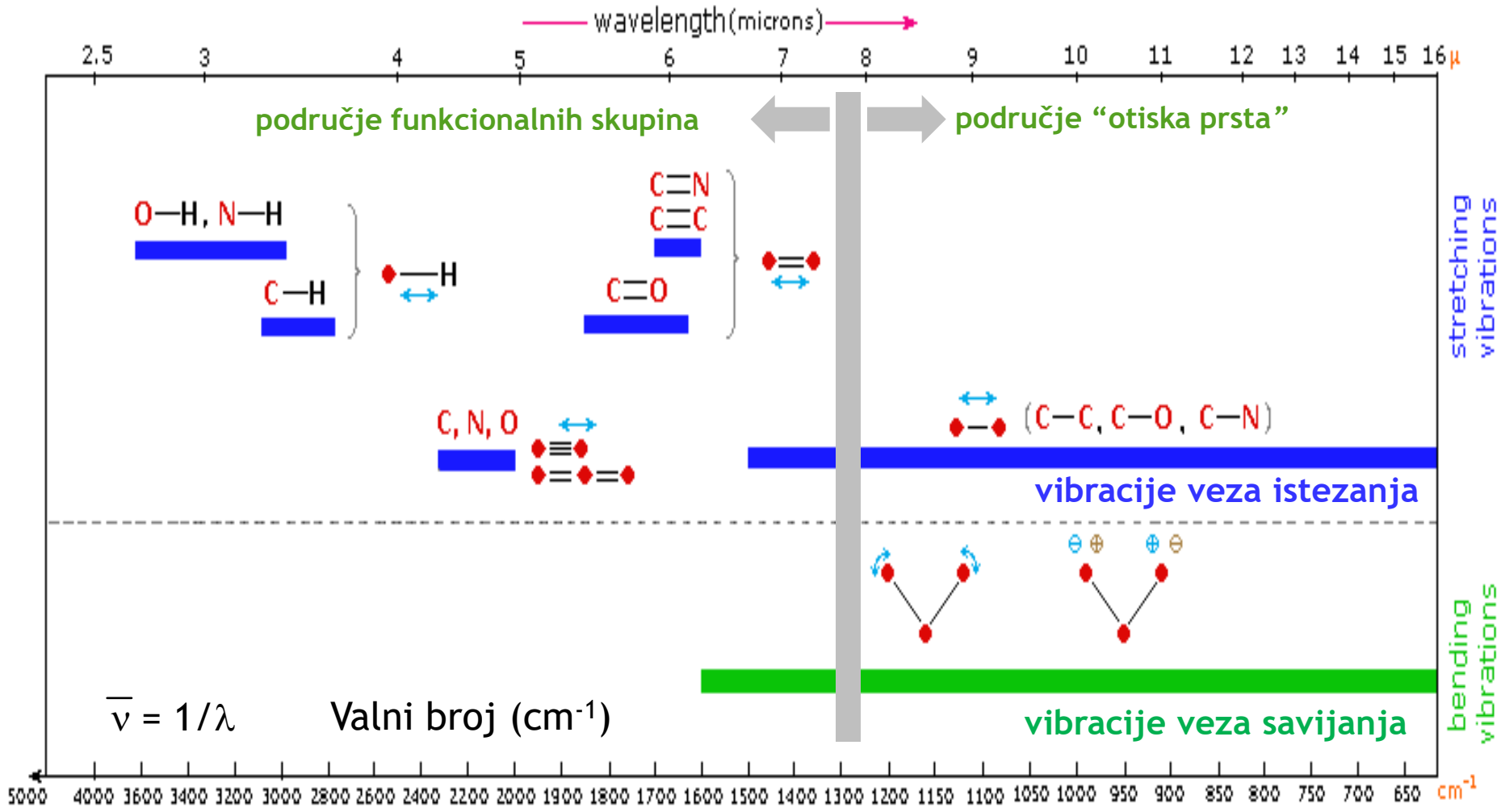
- **Vibracije benzenskog prstena**



https://www.youtube.com/watch?v=NA9etutSt7A

Broj vibracija? 3N-6 = 3 * 12 – 6 = **30**

Podjela IR spektograma



Valni broj (cm^{-1})

- Veze istezanja su na većim valnim brojevima (**veća energija je potrebna za istezanje veze**)
- Veze s H su na većim valnim brojevima nego s težim atomima

- **Podjela IR spektrograma**

a) valne duljine određenih vrsta veze s obzirom na porast jakosti veze: jednostruka < dvostruka < trostruka, signali istezanja C- veza su u sljedećim područjima:

Vrsta veze	Područje apsorpcije
C–C, C–O, C–N	1300 – 800 cm^{-1}
C=C, C=O, N=O, C=N	2000 - 900 cm^{-1}
C≡C, C≡N	2300 - 2000 cm^{-1}
C–H, O–H, N–H	3800 - 2700 cm^{-1}

IR područje valnih duljina (brojeva) 4000 - 400 cm^{-1} za organske tvari, <500 cm^{-1} za anorganske tvari

b) Područje valnih duljina

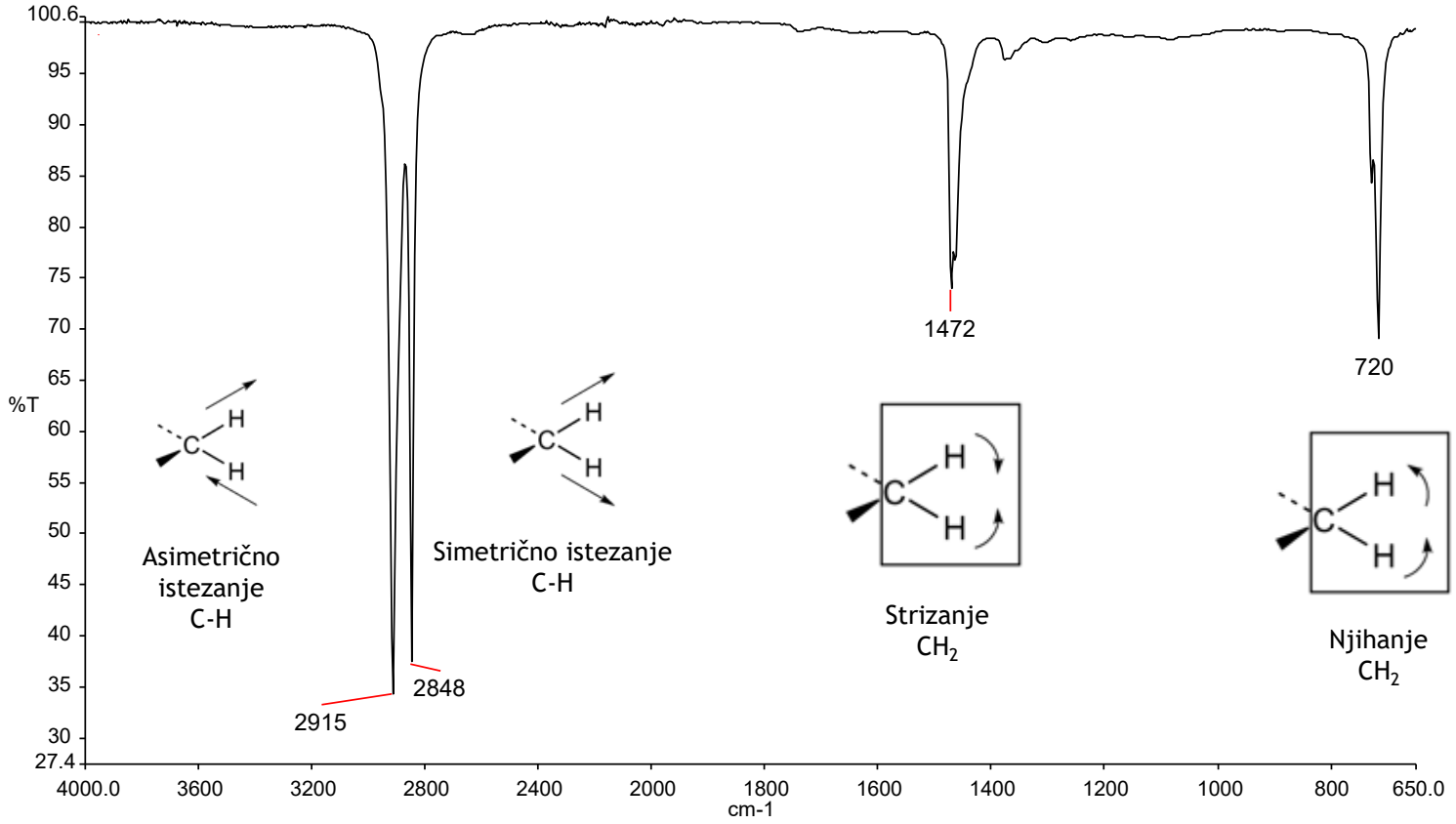
- **funkcionalnih skupina 3600 – 1500 cm^{-1}**

vrijednosti valnih duljina su gotovo fiksne (3600 cm^{-1}, 2300 cm^{-1},...)
(identifikacija funkcionalnih skupina – OH, COOH, C=O, C≡N…)

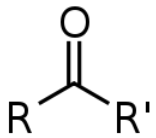
- **"otiska prsta"** (fingerprint) **1500 – 600 cm^{-1}**

Kompleksni spektri koje je teško identificirati ali su jedinstveni za spoj

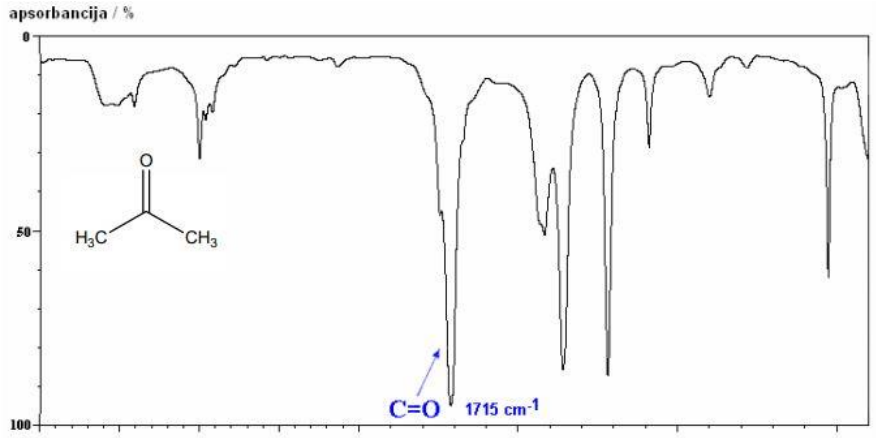
- **Vibracije polimera (polietilen)**



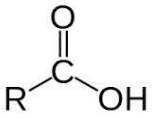
- Način vibracije ovisi o vrsti veze i okolini - različita okolina utječe na vibracije i njihovu energiju što se očituje kao blagi pomak maksimuma
- Karbonilna skupina (C=O) ukoliko je iz ketona onda je na 1715 cm^{-1} ukoliko je iz karboksilne skupine pomiče se i do 1710 cm^{-1}



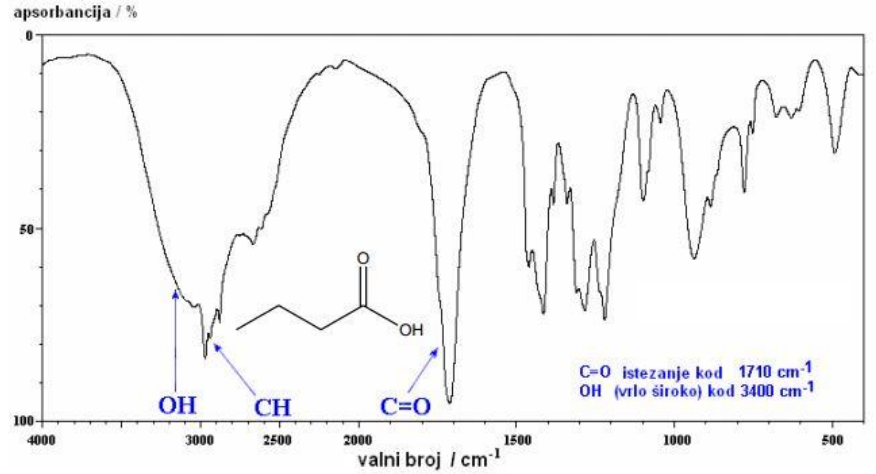
Keton



Aceton

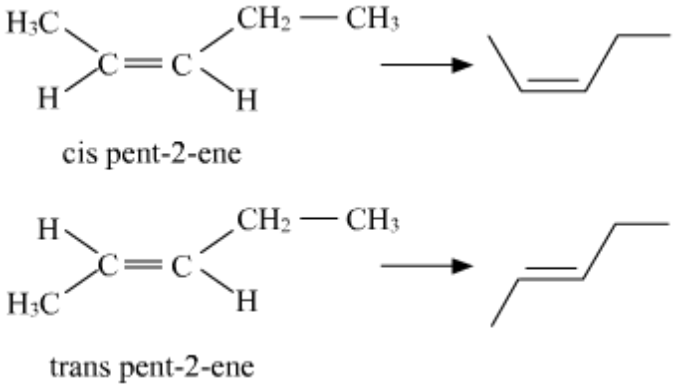


Karboksilna kiselina

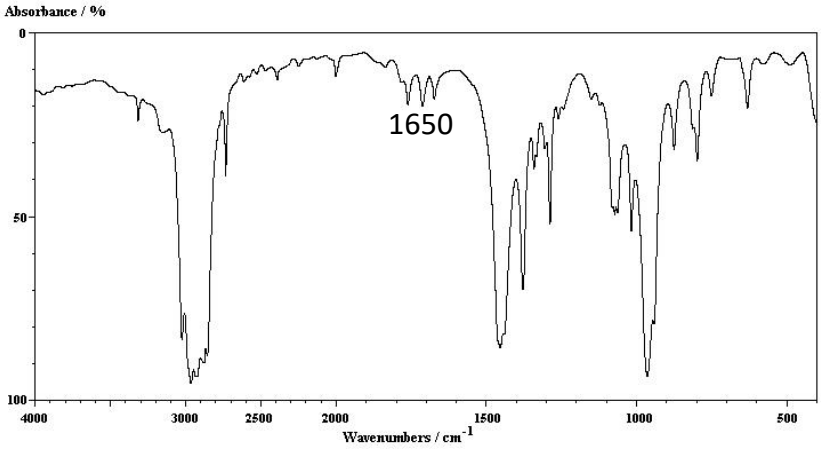


Butanska kiselina

- **Cis – trans razlike**

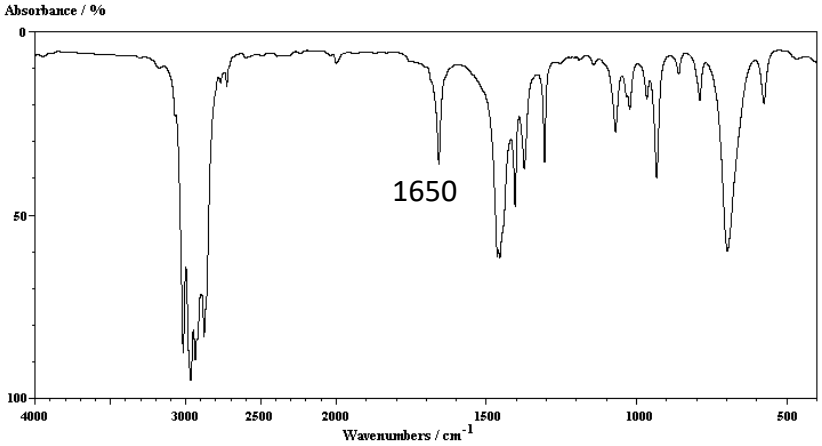


trans-pent-2-ene



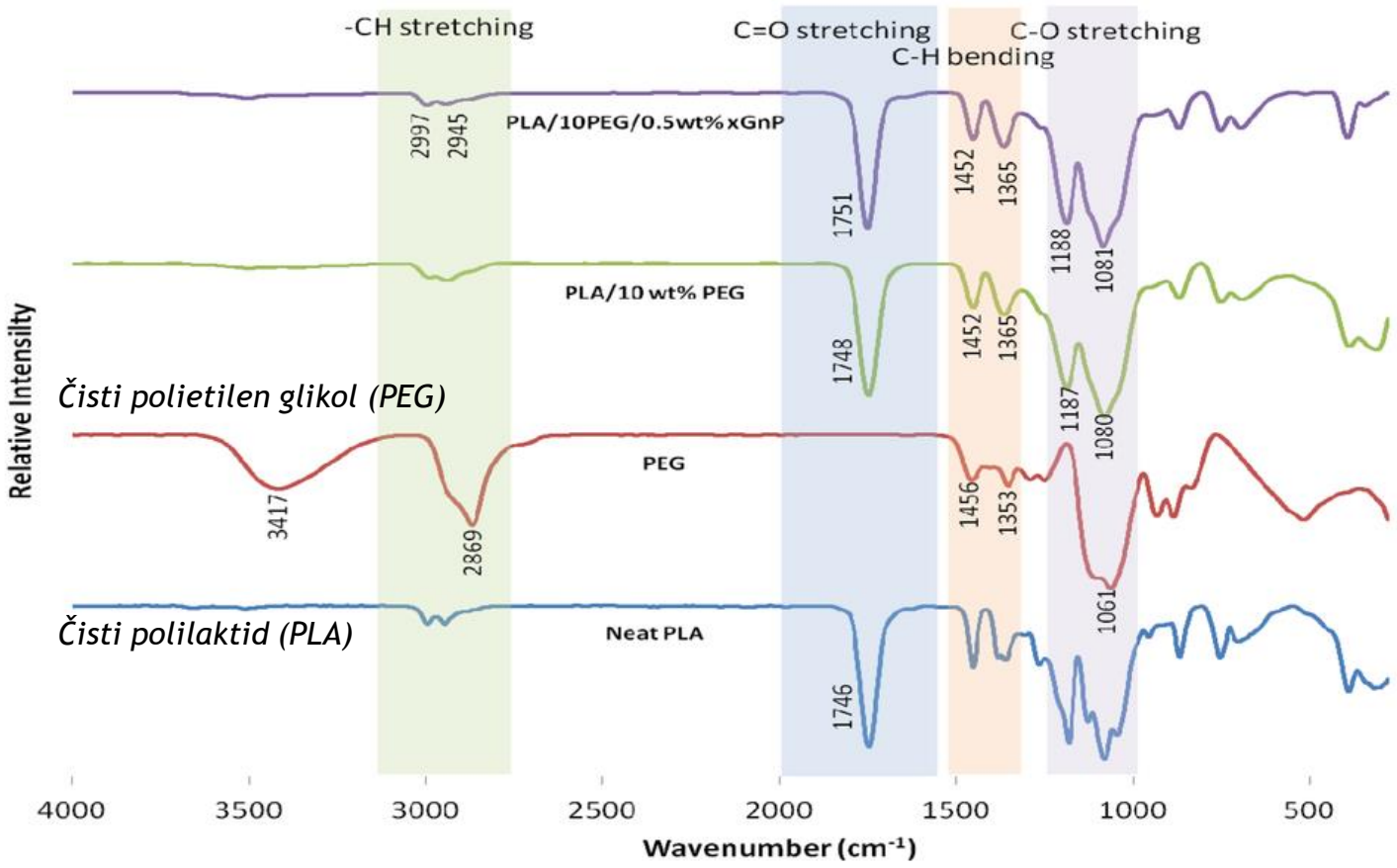
Velika simetričnost trans-alkena znači minimalni dipolni moment pa je C=C vibracija (1650 cm^{-1}) vrlo slaba

cis-pent-2-ene



Cis-alken ima snažniji dipolni moment, te time izraženiju C=C vibraciju kod 1650 cm^{-1}

- **IR spektri** mješavine dvaju polimera

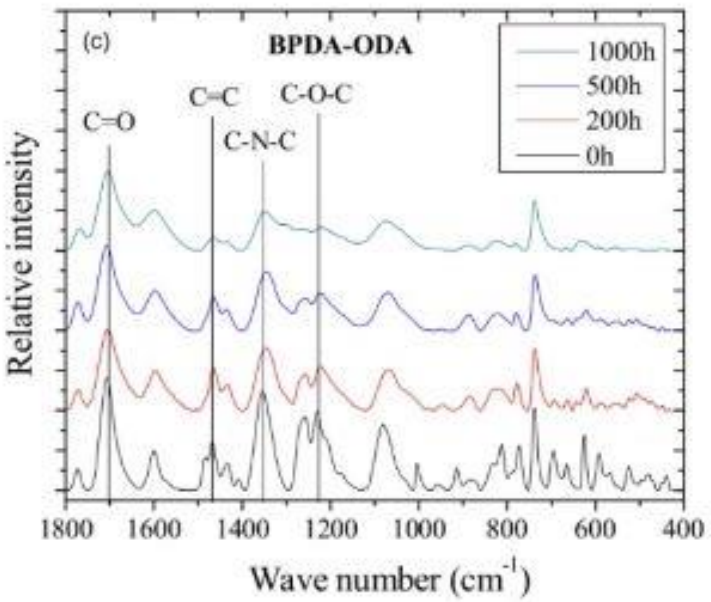


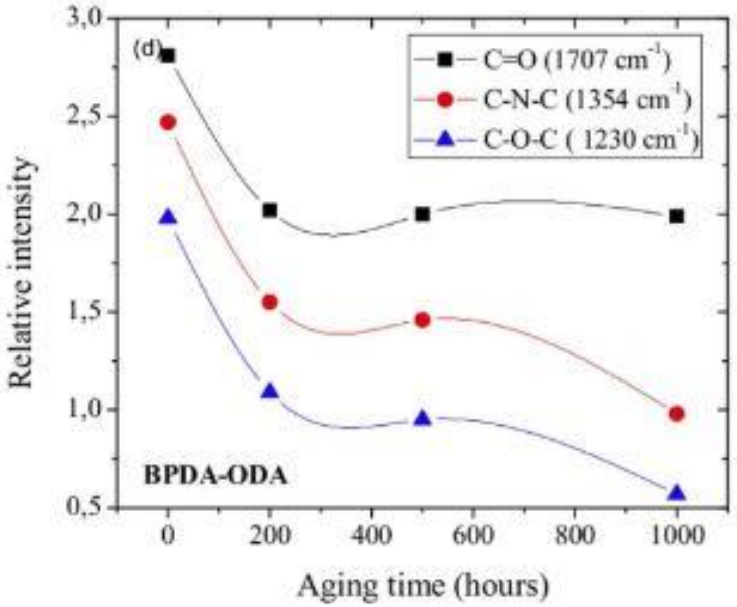
Čisti polietilen glikol (PEG)

Čisti polilaktid (PLA)

- **Praćenje procesa starenja materijala**

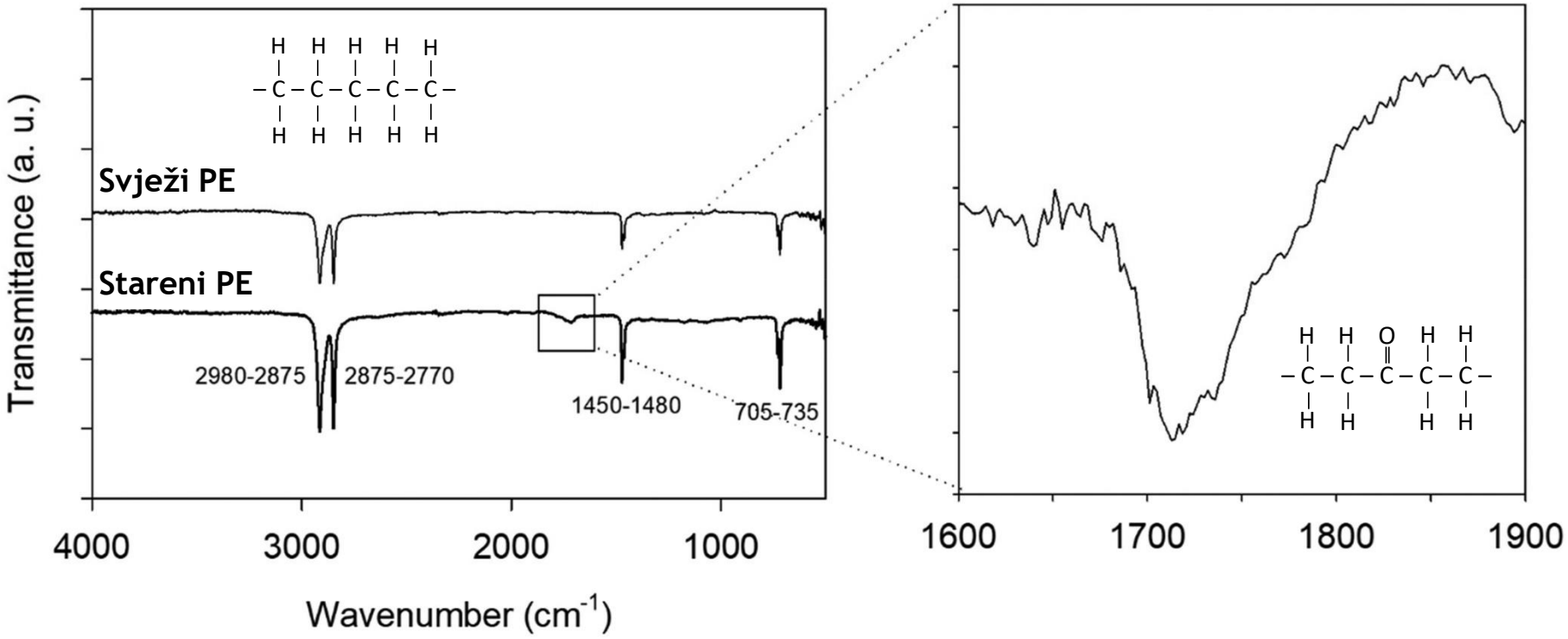
- Prati se intenzitet apsorbancije nakon određenog broja sati UV zračenja
- Materijal starenjem (degradacijom) gubi pojedine veze i/ili nastaju nove



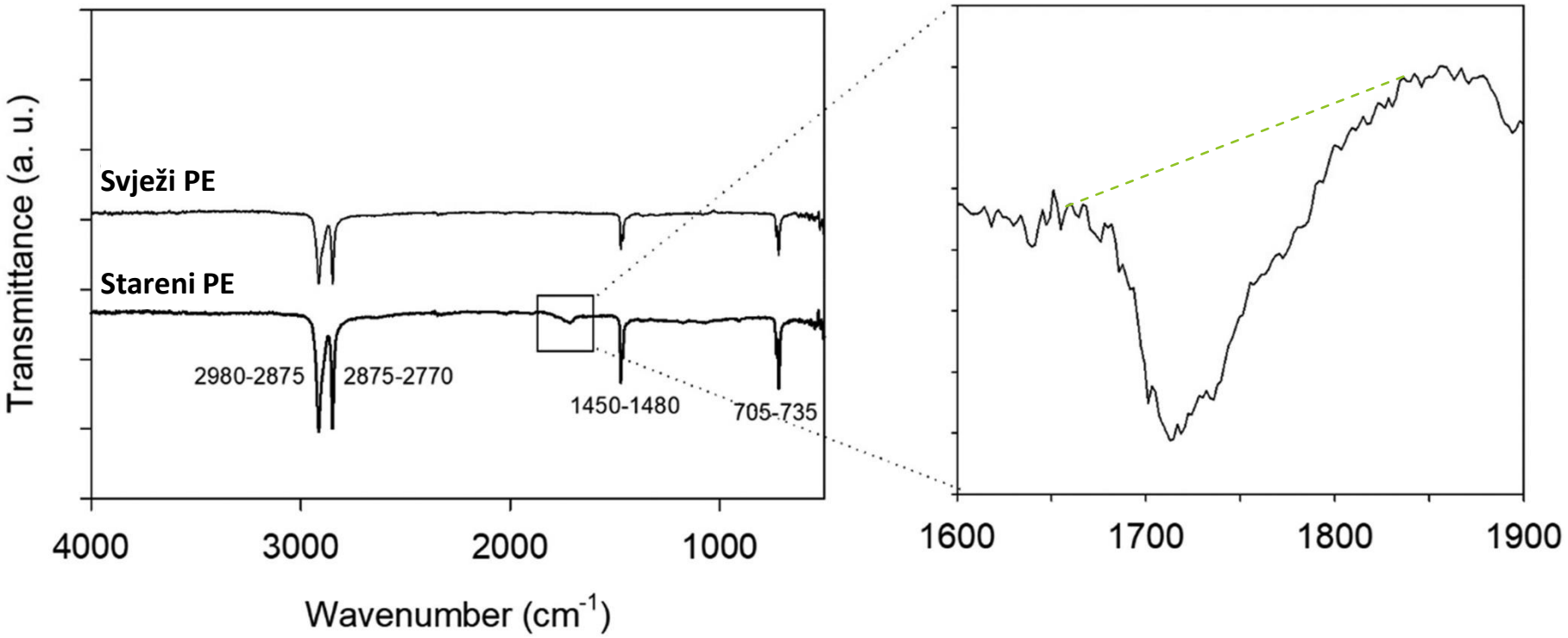


- **Praćenje procesa starenja materijala**

- **Karbonilni indeks** (CI – carbonyl index) – praćenje degradacije poliolefina (PE, PP)
- Foto-oksidativnim i termo-oksidativnim starenjem dolazi do oksidacije polimernog lanca, nastajanje esterskih C=O veza (oko 1725 cm^{-1})



- **Praćenje procesa starenja materijala**

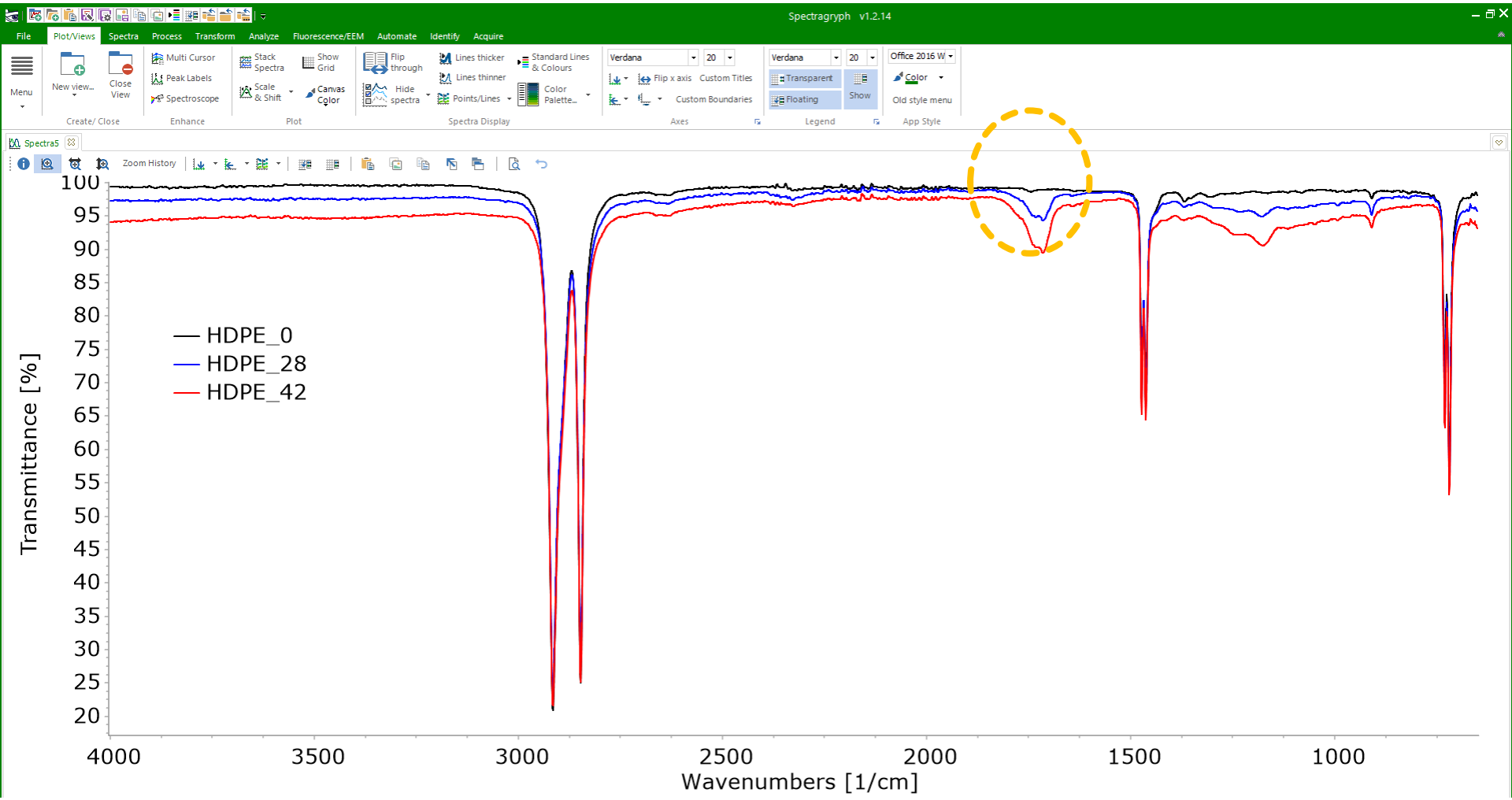


$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{CH2}}$$

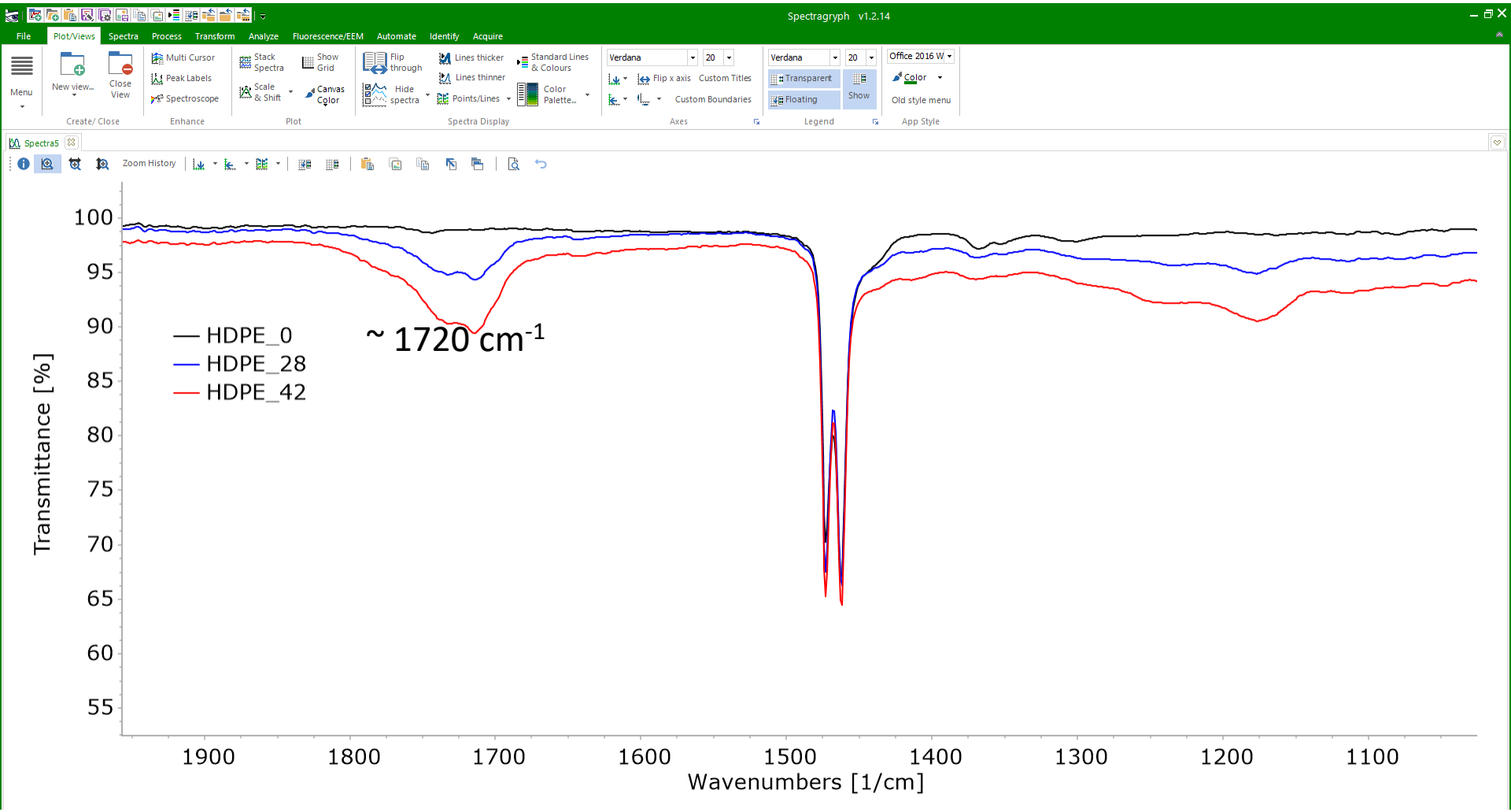
Površina ispod vibracije C=O veze

Površina ispod **referentne** vibracije strizanja CH_2 veze

- **Praćenje procesa starenja materijala**



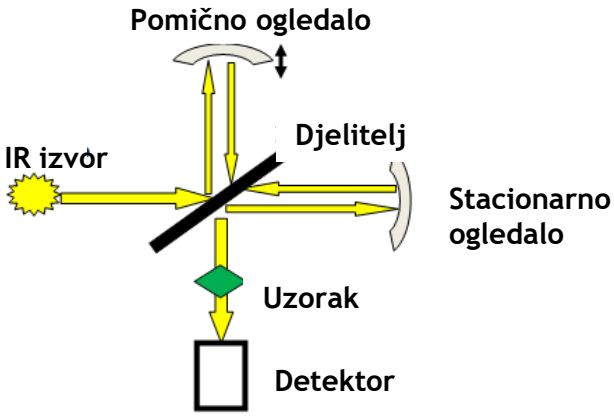
- **Praćenje procesa starenja materijala**



Princip rada IR spektrometra

- Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: **izvor zračenja, interferometar i detektor**
- Izvor zračenja uglavnom je **globar** → termički izvor zračenja za IR spektrometre. Sastoji se od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale, te se zagrijava do oko 1500 K
- Interferometar dijeli upadno IR zračenje u dva snopa. Svaki od njih prolazi svoj optički put, zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne

Interferometar



1) IR zraka iz izvora pada na djelitelj
2) Pola upadnog svjetla se propušta, pola odbija
3) Propušteni dio pada na stacionarno zrcalo prešavši put L
4) Na stacionarnom zrcalu se ponovno odbija i vraća se na djelitelj prešavši ukupni put 2L
5) Odbijeni dio svjetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi naprijed i natrag za korak x
6) Ovaj dio svjetlosti se vraća na djelitelj prešavši ukupni put 2(L+x)

- Kako je put jedne zrake fiksan, a druge se konstantno mijenja zbog pomaka zrcala, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferiranja te dvije zrake – naziva se **interferogram** (intenzitet svjetlosti kao funkcija razlike optičkog puta zraka)

Dobiveni interferogram se primjenom Fourierove transformacije matematički obradi i dobije se spektrogram

Prednosti FTIR tehnike:

a) kratkoća postupka
(cijeli IR-spektar simultano prolazi kroz uzorak)

b) visoka rezolucija ≤ 0,001 cm^{-1}

c) kvalitetni spektri
(s nekoliko skeniranja izbjegava se šum)

d) mala količina uzorka
(može se kombinirati s GC, HPLC, TGA metodama)
npr. uzorak se razgradi na TGA, a produkti razgradnje se detektiraju na IR

e) računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala
usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira se nepoznati uzorak

Prednosti FTIR tehnike:

SEARCH REPORT Date: Thu Nov 04 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-001 u CHCl3.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

0.902 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER

0.896 hu5081 TYRIL 767

0.888 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)

SEARCH REPORT Date: Fri Nov 05 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-002 u CHCl3.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

0.826 hu5081 TYRIL 767

0.820 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER

0.819 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)

SEARCH REPORT Date: Mon Nov 08 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\TVP-003 u CHCl3.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

0.808 hu0353 ACRYLONITRILE-STYRENE COPOLYMER

0.805 hu5081 TYRIL 767

0.798 hu0171 STATISTICAL STYRENE-ACRYLONITRILE COPOLYMER (17 WT.-% AN)

e) računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala

usporedbom spektara poznatih i nepoznatih uzoraka identificira se nepoznati uzorak

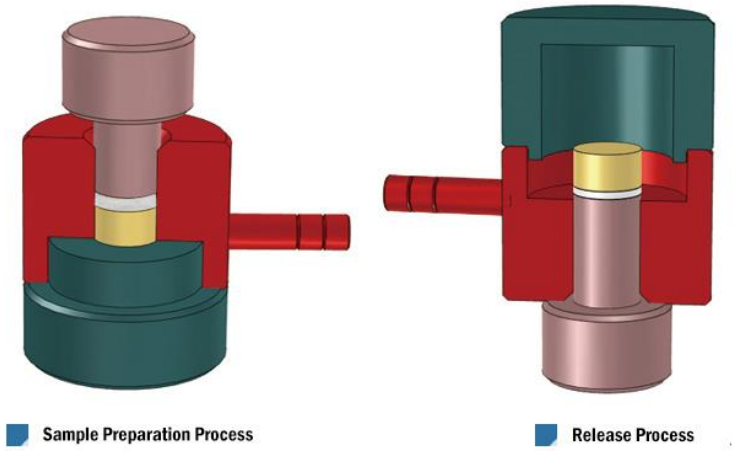
- **IR Tehnike mjerenja**

a) Transmisijska tehnika - temelji se na transmisiji IR zrake kroz uzorak

- Uzorak za snimanje – tekući, kruti (pastile, film)
- **Kruti uzorci** se samelju u prah i pomiješaju s prahom **kalijevog bromida (KBr).** Dobivena smjesa se preša u pastilu, koja se stavlja u spektrofotometar

Kalup za prešu i izradu pastila







- **IR Tehnike mjerenja**

a) Transmisijska tehnika - temelji se na transmisiji IR zrake kroz uzorak

- **Tekući uzorci** se nanose između dviju pločica **kalijevog bromida** ili **natrijevog klorida** u obliku tankog filma

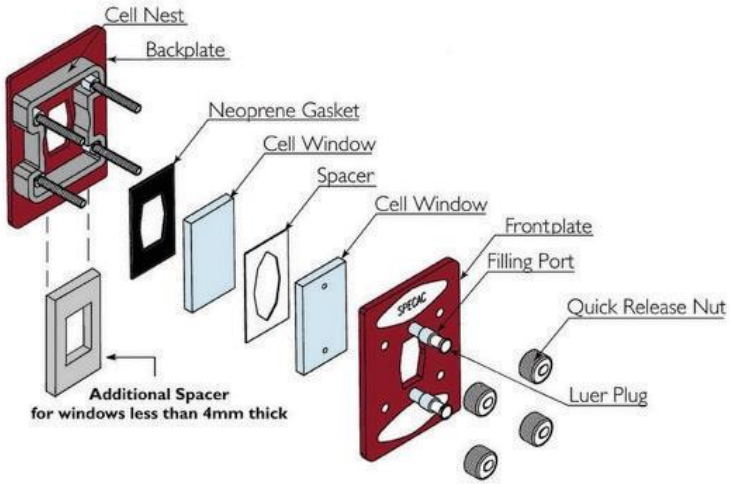
- Vodene otopine se nikad ne koriste jer voda apsorbira infracrveno zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi su topljivi u vodi



Nosač uzorka



NaCl pločice



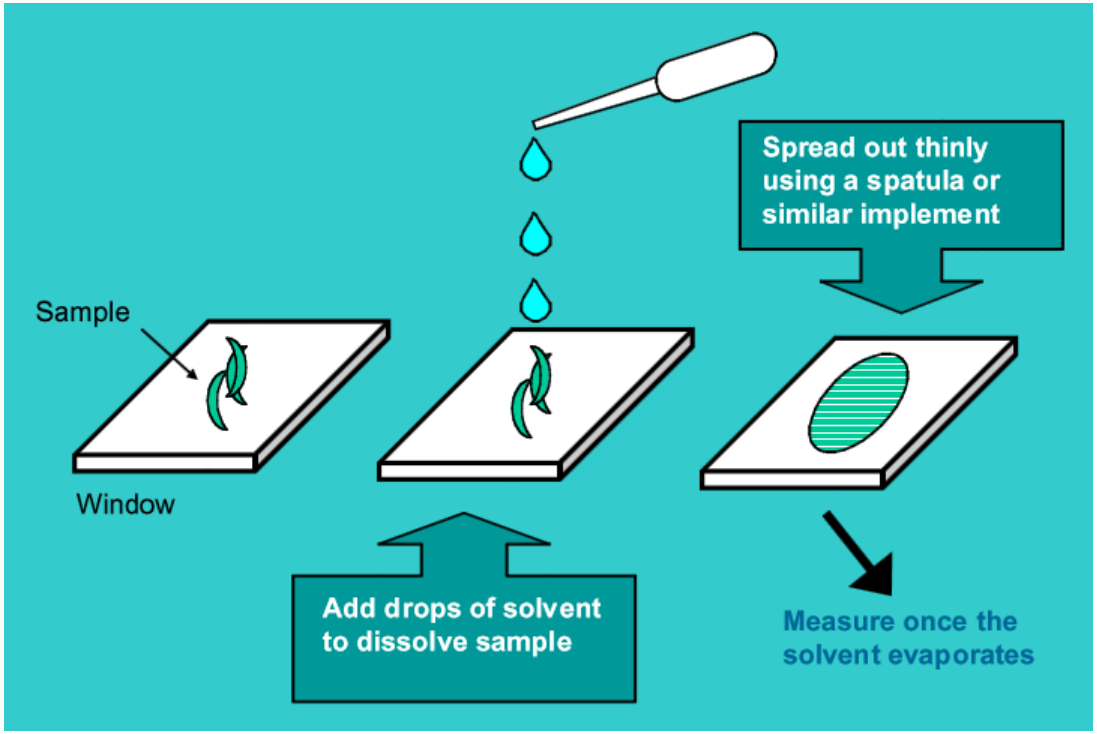
- **IR Tehnike mjerenja**

- **<u>Tanki film</u>** - uzorak se priprema otapanjem, a otopina se izlije na NaCl pločicu otapalo ishlapi i nastaje film koji se stavlja na nosač uzorka (prethodni slide)

- Ako je tanki film pripremljen prešanjem stavlja se direktno u nosač tankih filmova



nosač filma

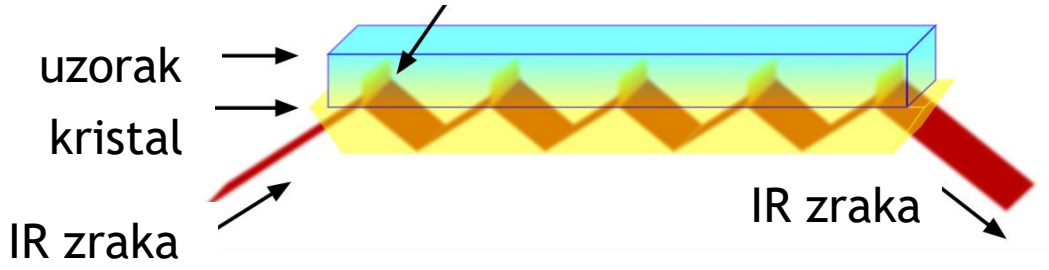


- **Uzorci se pripremaju u vrlo niskim koncentracijama** (razrijeđene otopine, tanke pastile i filmovi), npr. za pastile uzorak:KBr = 1:100-150

- **IR Tehnike mjerenja**

b) Refleksijska tehnika

- **Prigušena totalna refleksija** (engl. Attenuated Total Reflectance, **ATR**)





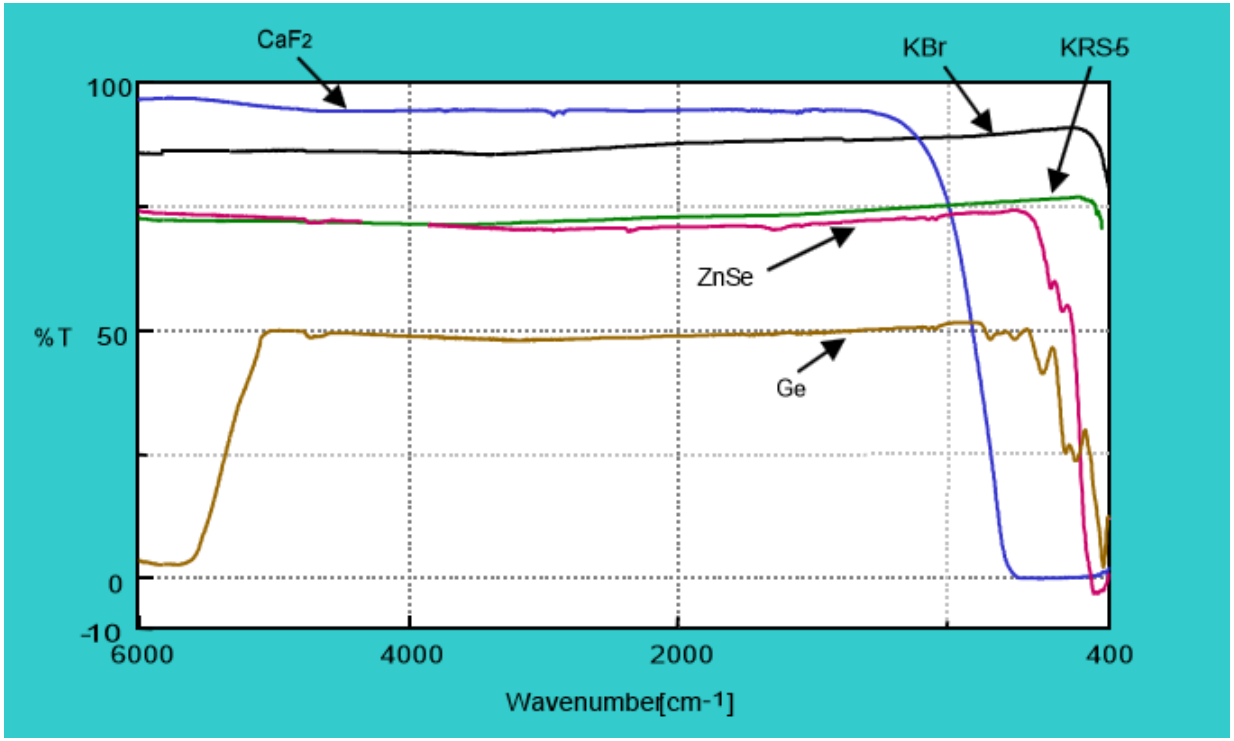
- IR zraka prolazi kroz ATR kristal tako da se više puta reflektira kroz kristal u kontaktu s uzorkom

- **Prednosti:** Nedestruktivna metoda, nije potrebna priprema uzorka (kruti, tekući) pa je analiza znatno ubrzana

- **Nedostaci:** Potreban je dobar kontakt između uzorka i kristala pa kod uzoraka koji nemaju glatku površinu nije moguće dobiti kvalitetan spektar

- **Materijali koji se koriste u IR elementima**

CaF_2: 6000 – 1100 cm^{-1}
KBr: 6000 – 450 cm^{-1}
ZnSe: 6000 – 600 cm^{-1}
KRS-5 (talijev bromojodid): 6000 – 400 cm^{-1}



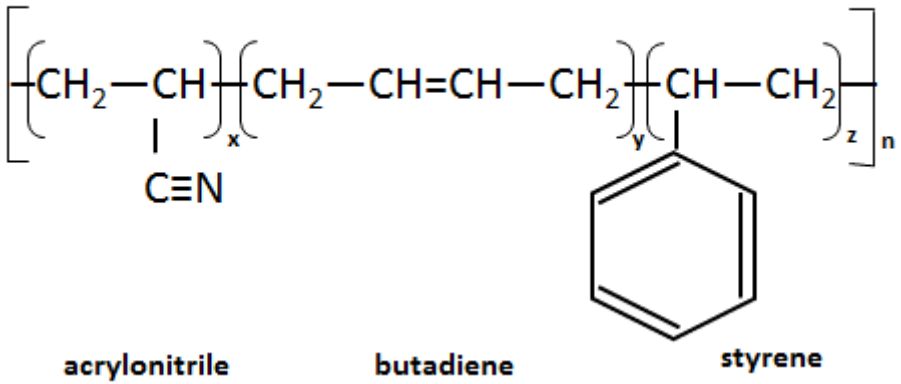
Materijal ne smije apsorbirati IR zračenje

Primjer realne analize pomoću FTIR spektroskopije

- Tvrtka je isporučila četiri uzorka polimernog materijala (oznake HRK-00120102021, TVP-00120102021, TVP-00220102021 i TVP-00320102021) te želi ispitati od kojeg je osnovnog polimera materijal izrađen; akrilonitril-butadien-stirena (ABS) ili poli(vinil-klorida) (PVC)

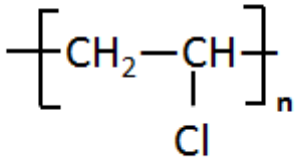
- Proizvodi za opremanje dječjeg igrališta – mora dokazati da je od ABS-a, ne PVC-a (sjetiti se PiPP – PVC problem s omekšavalima-ftalatima)

ABS

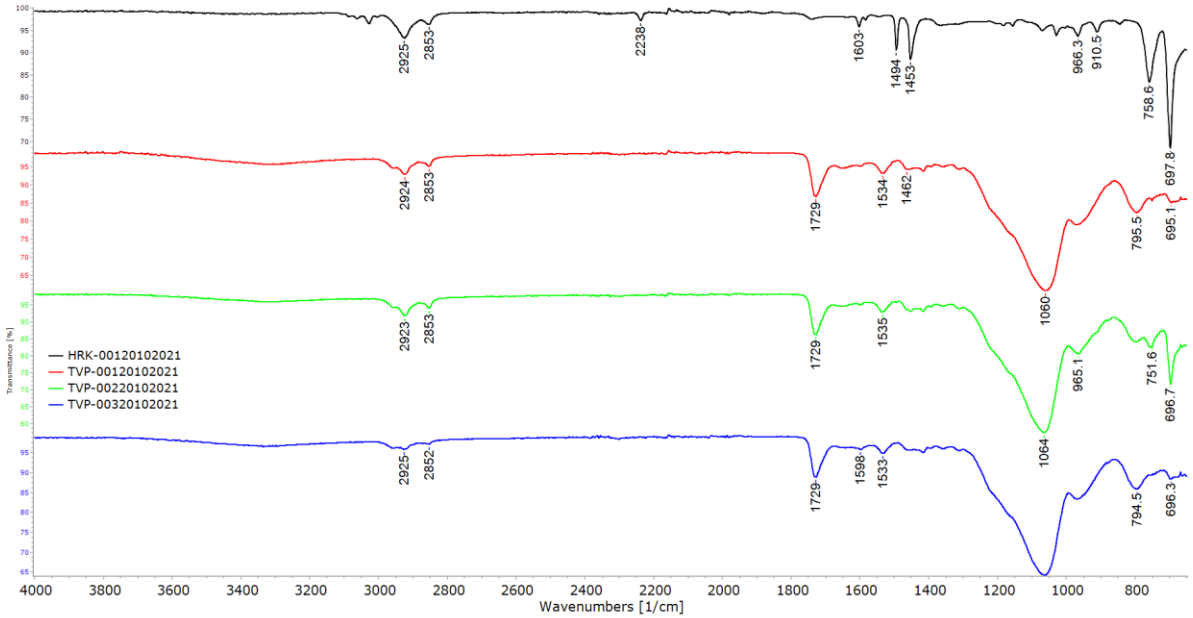


acrylonitrile butadiene styrene

PVC



- U refleksijskom (ATR) načinu rada uzorci su snimljeni uz ZnSe kristal u mjernom području 4000-650 cm^{-1} bez prethodne obrade



- Spektar uzorka HRK-001 značajno se razlikuje od ostalih uzoraka i pokazuje tipične vibracijske vrpce prisutne u ABS polimeru
- Na 2925 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} nalaze se signali istezanja C-H veza, na 2238 cm^{-1} istezanje C≡N veze, na 1494 cm^{-1} i 1603 cm^{-1} nalazi se vibracija benzenskog prstena, na 1453 cm^{-1} savijanje CH_2 grupe, na 911 cm^{-1} je savijanje C-H veze u polibutadienu

- Dodatno je uzorak uspoređen s bazom spektara Hummel Polymer and Additives FT-IR Spectral Library gdje su dobiveni sljedeći rezultati slaganja za uzorak HRK-001

SEARCH REPORT Date: Wed Nov 03 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\\HRK-00120102021.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

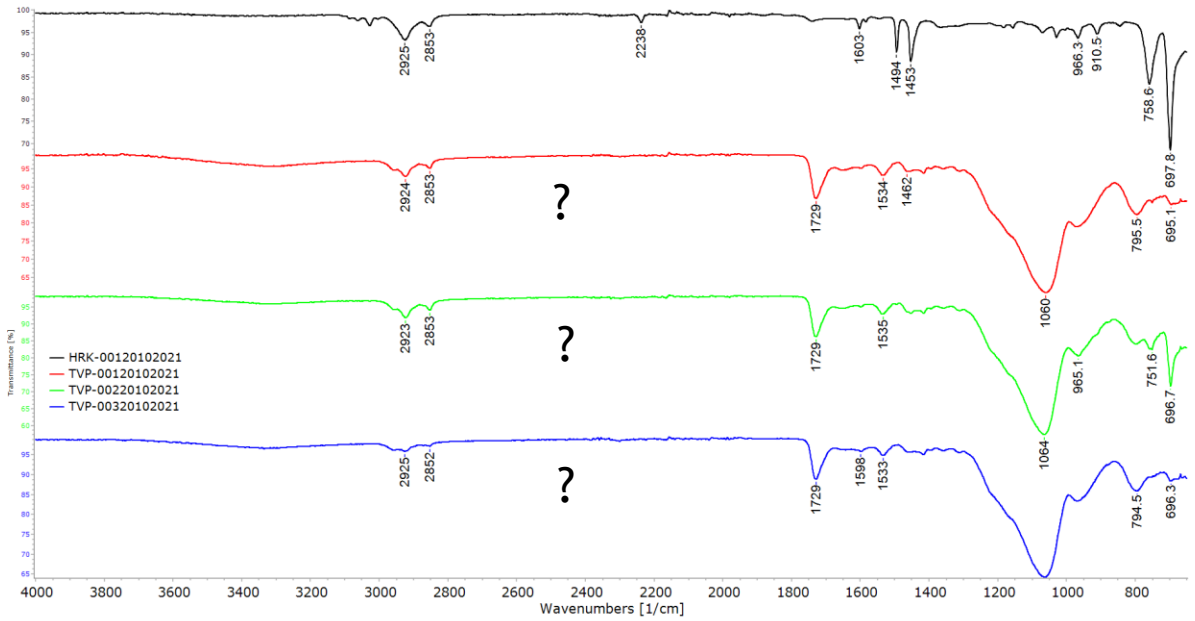
0.923 hu5084 PICCOFLEX 100

0.908 hu5075 ISOTACTIC POLYSTYRENE

0.904 hu1973 STYRON 700 (SAMPLE FROM 1955)

- Postotak slaganja iznosi preko 90% s ABS polimerima dostupnima u bazi iz čega je dodatno potvrđeno da je uzorak HRK-00120102021 akrilonitril-butadien-stiren

- Preostala tri uzorka nisu pokazivali karakteristične vibracije niti za ABS niti PVC polimer
- Kod svih uzoraka bio je prisutan široki signal na oko 1060 cm^{-1} koji uobičajeno potječe od C-O veze, te signal na 1729 cm^{-1} koji ukazuje na prisutnost C=O veze
- Kako niti jedna od tih veza nije prisutna u ABS-u i PVC-u može se pretpostaviti da potječu od različitih dodanih aditiva čiji signali prekrivaju signale osnovnog polimera



- Usporedba s Hummel bazom također je dala vrlo nizak postotak slaganja od tek 51 do 57 % što nije bilo dovoljno za sigurnu identifikaciju

SEARCH REPORT Date: Wed Nov 03 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\\TVP-00120102021.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

0.557 hu2811 LAMINAT IX33-CY160+SL+92626

0.493 hu2512 ESTANE T 1013

0.483 hu3165 ESTANE 5702

SEARCH REPORT Date: Wed Nov 03 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\\TVP-00220102021.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

Euclidean Hit List:

0.566 hu5077 PICCOLASTIC C 100

0.540 hu2689 PLIOLITE VTAC

0.528 hu5078 TEST PRODUCT LR 8123 X

SEARCH REPORT Date: Wed Nov 03 2021

Unknown: C:\pel_data\spectra\...\\TVP-00320102021.sp

Library: c:\pel_data\libs\high\hu.IDX

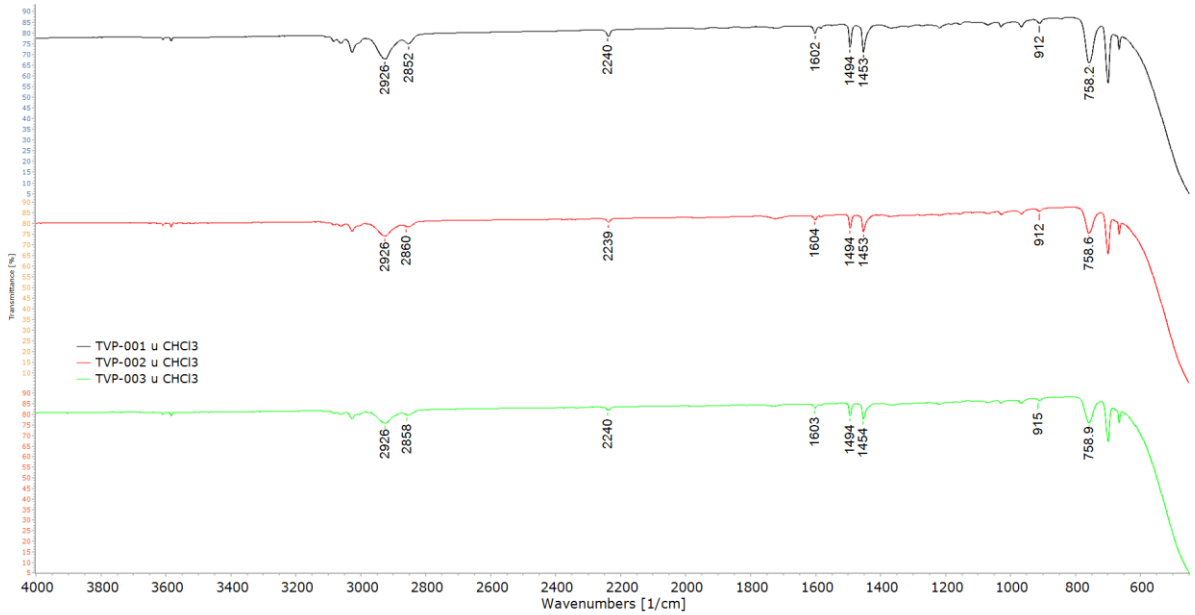
Euclidean Hit List:

0.507 hu2811 LAMINAT IX33-CY160+SL+92626

0.487 hu1719 SILICON DIOXIDE, GRAFTED WITH PHENYL GROUPS

0.484 hu2512 ESTANE T 1013

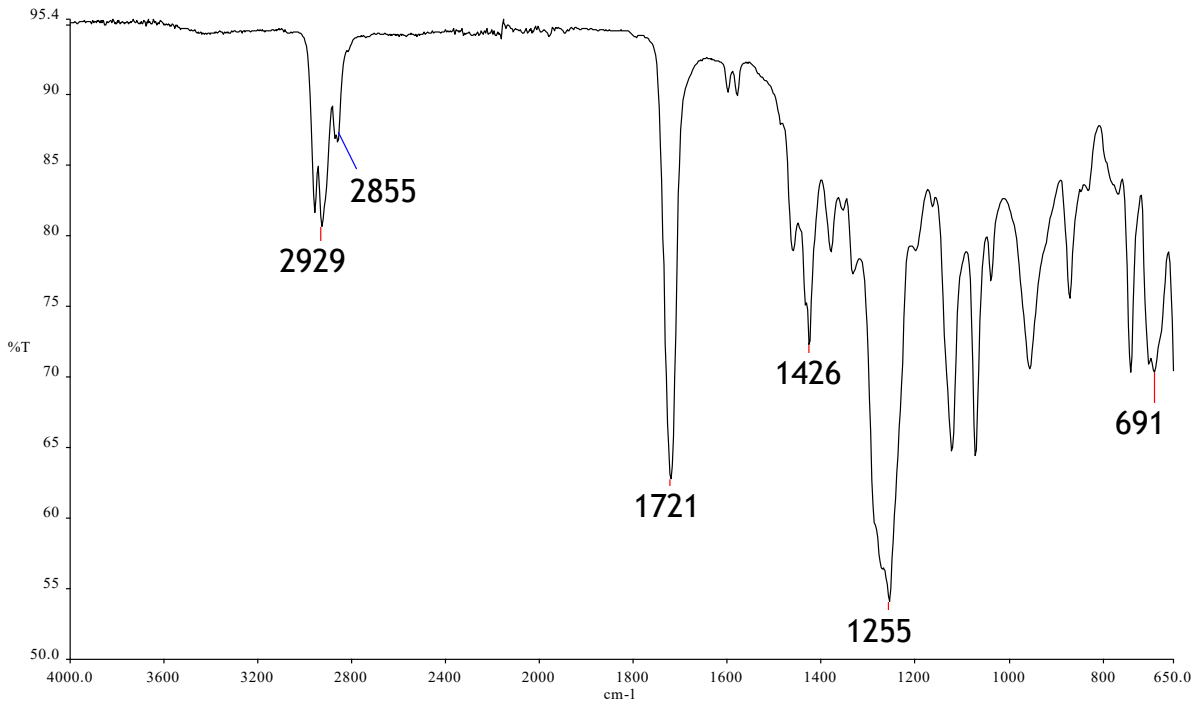
- Kako refleksijska tehnika nije dala pouzdane rezultate, TVP uzorci otopljeni su u otapalima tetrahidrofuranu (THF) i kloroformu ($CHCl_3$)
- Otapala su izabrana jer se ABS dobro otapa u $CHCl_3$, a PVC je dobro topljiv u THF-u
- Nakon otapanja snimljeni su FT-IR spektri uzoraka u oba otapala, a kako su jači signali bili prisutni kod uzorka otopljenog u $CHCl_3$ ti rezultati su prikazani

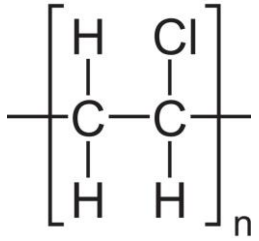


- U ovom slučaju sva tri uzorka su pokazala sve karakteristične signale za ABS polimer, ponovo je provedena usporedba spektara s Hummel bazom
- Za sva tri uzorka podudarnost s ABS polimerima iz baze iznosila između 81 i 90 % iz čega se može zaključiti da su i uzorci TVP-001, TVP-002 i TVP-003 također akrilonitril-butadien-stiren

Problemi u analizi pomoću FTIR spektroskopije

- Potrebno je bilo identificirati vrstu polimera, sumnjalo se na poli(vinil-klorid)
- Preliminarni testovi su ukazivali na PVC (gustoća veća od vode, karakteristična zeleno-žuta boja plamena)



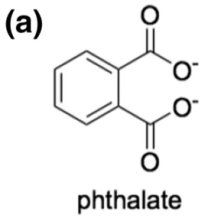


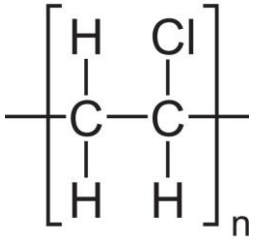
2929, 2855 → C-H
1426 → CH_2
1255 → C-H
691 → C-Cl

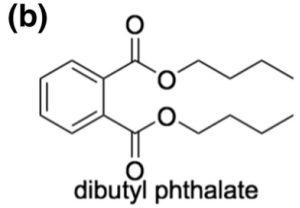
1721 → C=O (?!?)

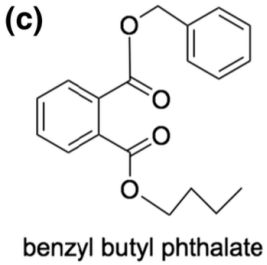
Problemi u analizi pomoću FTIR spektroskopije

- Potrebno je bilo identificirati vrstu polimera, sumnjalo se na poli(vinil-klorid)
- Preliminarni testovi su ukazivali na PVC (gustoća veća od vode, karakteristična zeleno-žuta boja plamena)



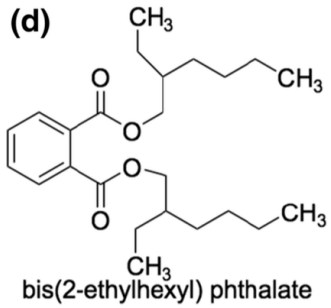


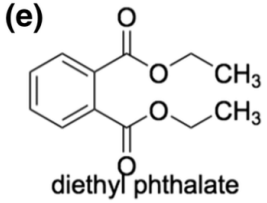




2929, 2855 → C-H
1426 → CH_2
1255 → C-H
691 → C-Cl

1721 → C=O (?!?)





- Ftalati kao omekšavala u PVC
- Otežavanje identifikacije zbog prisutnosti aditiva